

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-331025

(43)公開日 平成7年(1995)12月19日

(51)Int.Cl.
C 08 L 55/02
// (C 08 L 55/02
51:08)

識別記号 庁内整理番号
LME

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全8頁)

(21)出願番号

特願平6-147173

(22)出願日

平成6年(1994)6月6日

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 前田 征希
東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72)発明者 野呂 雅彦
東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72)発明者 松田 昭生
東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二次加工用熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 二次加工性、耐熱性、耐衝撃性に優れた成形品の成形材料に供する二次加工用熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【構成】 (A)ゴム変性スチレン系樹脂70~99重量部に、(B)ポリオルガノシロキサン系熱可塑性樹脂1~30重量部配合してなる、二次加工用熱可塑性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ゴム変性スチレン系樹脂70~99重量部に、(B) 一般式 $R^1_n SiO_{(4-n)/2}$ (式中、 R^1 は置換または非置換の1価の炭化水素基であり、nは0~3の整数を示す) で表される構造単位を有するオルガノシロキサン(I) 90~100重量%と、グラフト交叉剤(II) 0~10重量%とを縮合させて得られる(変性)ポリオルガノシロキサン(III) の存在下で、少なくとも1種のビニルモノマー(IV) をグラフト重合させて得られるポリオルガノシロキサン系熱可塑性樹脂1~30重量部を配合してなる二次加工用熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は成形加工性、塗装やメッキなどの二次加工性、耐衝撃性に優れた成形材料に供する二次加工用熱可塑性樹脂組成物に関する。

【従来の技術】ゴム強化スチレン樹脂(HIPS)やアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂(ABS)は、良好な成形加工性や耐衝撃性を有しており、車両外装や家庭用電気器具のハウジング材に使用されている。その際、意匠性向上を目的として、塗装やメッキなどの二次加工がしばしば実施される。塗装性の向上の一つとして、耐薬品性を向上させることが考えられ、その方法は特開昭54-94547号公報、特公昭63-60953号公報あるいは特開平3-215547号公報に技術開示がされているが、メッキ密着強度が劣る。メッキ性の向上の一つとして、メッキ密着強度を向上させることが考えられ、その方法は特開昭61-120845号公報あるいは特公平6-17428号公報に技術開示がされているが、しかし、塗装外観、塗膜の密着強度に劣る。

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記課題を解決することを目的とし、ゴム変性スチレン系樹脂にポリオルガノシロキサン系樹脂を特定量配合した成形加工性、二次加工性、耐衝撃性に優れた二次加工用熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

【0002】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) ゴム変性スチレン系樹脂70~99重量部に、(B) 一般式 $R^1_n SiO_{(4-n)/2}$ (式中、 R^1 は置換または非置換の1価の炭化水素基であり、nは0~3の整数を示す) で表される構造単位を有するオルガノシロキサン(I) 90~100重量%と、グラフト交叉剤(II) 0~10重量%とを縮合させて得られる(変性)ポリオルガノシロキサン(III) の存在下で、少なくとも1種のビニルモノマー(IV) をグラフト重合させて得られるポリオルガノシロキサン系熱可塑性樹脂1~30重量部を配合してなる、二次加工用熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。本発明の組成物に使用される(A) ゴム変

性スチレン系樹脂としては、①ゴム質重合体にスチレン系单量体および必要に応じて他のビニル化合物からなる单量体をグラフト重合して得られるゴム変性スチレン系重合体、または②該ゴム変性ビニル系重合体とスチレン系重合体(スチレン系单量体および必要に応じて他のビニル化合物からなる单量体を共重合したもので、ゴム変性していないもの)との混合物であり、高度の耐衝撃性を得る目的でゴム質重合体をスチレン系重合体中に含有させたものである。この含有方法としては、単純な機械的ブレンド方法でも構わないが、良好な相溶性を得るためにには、ゴム質重合体の存在下にスチレン系单量体などをグラフト共重合させる、いわゆるグラフト共重合処方によって得られたものが一層好ましいものである。また、この方法で得られるゴム変性スチレン系重合体(グラフト共重合体)に、別途方法によって得られるスチレン系重合体を混合する、いわゆるグラフト-ブレンド法によって得られるものを用いることも好ましい。ここで、前記ゴム質重合体としては、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン系ゴムなどのジエン系ゴム、水素添加されたスチレン-ブタジエン系ゴム、アクリル系共重合体、エチレン-プロピレン-(ジエン)系共重合体、塩素化ポリエチレン、ポリウレタンなどが挙げられるが、なかでもポリブタジエンゴムを用いることが好ましい。一方、前記スチレン系单量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ブロモスチレンなどが挙げられるが、これらのなかでもスチレンを用いることが最適である。なお、スチレン系单量体中に、必要に応じてこれらのスチレン系单量体と共に重合可能な他のビニル化合物からなる单量体を共重合することも可能である。この他のビニル化合物からなる单量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアノ化ビニル化合物、メチルメタクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステル、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、マレイミド化合物などが挙げられる。(A) ゴム変性スチレン系樹脂において、スチレン系单量体を単独で用いる場合には耐衝撃性が発現し難いので、アクリロニトリルを共重合することが好ましい。

【0003】(A) 成分の使用量は70~99重量部、好ましくは80~98重量部、さらに好ましくは90~98重量部であり、70重量部未満では耐衝撃性が劣り、一方、99重量部を超えると、塗装後耐衝撃性、塗装-耐候暴露後の衝撃強度(以下、「塗装-耐候後衝撃強度」ということもある。)およびメッキ性が劣る。本発明に使用される(A) ゴム変性スチレン系樹脂は、乳化重合、溶液重合、懸濁重合などによって製造される。また、この際、重合に用いられる重合開始剤、分子量調整剤、分散剤、乳化剤、溶媒などとしては、通常、これらの重合法で用いられるものをそのまま用いることが可能である。(A) ゴム変性スチレン系樹脂の製造方法の好ましい方法としては、乳化重合により得られるゴム質

重合体の存在下に、单量体乳化剤、重合開始剤を用い、一般に重合温度30～150℃、重合時間1～15時間、重合圧力1.0～5.0 kg/cm²の条件下でグラフト共重合して得られるグラフト共重合体（ただし、未グラフトのスチレン系重合体を含む）と、乳化重合もしくは溶液重合により得られるスチレン系重合体とを混合することによって製造する。（A）ゴム変性スチレン系樹脂は、ゴム質重合体（A-1）成分と他の重合体（A-2）成分から構成されるが、（A-1）/（A-2）の好ましい割合は、3～40/60～95重量%、さらに好ましくは5～35/65～95重量%である。一方、（A-2）成分は、スチレン系单量体またはスチレン系单量体と他の共重合可能な单量体を重合したものであるが、スチレン系单量体/他の共重合可能な单量体の好ましい割合は、2～100/0～98重量%、さらに好ましくは10～90/10～90重量%である。上記の割合の範囲内にあると、本発明の目的の一段と優れた熱可塑性樹脂組成物が得られる。上記の他の共重合可能な单量体として、好ましくはシアノ化ビニル化合物、（メタ）アクリル酸エステルおよびマレイミド化合物から選ばれた少なくとも一種である。（A）ゴム変性スチレン系樹脂の具体例としては、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂（ABS樹脂）、アクリロニトリル-エチレン・プロピレン-スチレン樹脂（AES樹脂）、メタクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン樹脂（MBS樹脂）、アクリロニトリル-ブタジエン-メタクリル酸メチル-スチレン樹脂、アクリロニトリル-n-ブチルアクリレート-スチレン樹脂（AAS樹脂）、ゴム変性ポリスチレン（ハイインパクトポリスチレン；HIPS）、α-メチルスチレンあるいはN-フェニルマレイミドを用いた耐熱ゴム変性スチレン系樹脂などが挙げられる。次に、（B）成分について詳述する。本発明に使用する（B）成分は、一般式R¹_nSiO_{(4-n)/2}（式中、R¹は置換または非置換の1価の炭化水素基であり、nは0～3の整数を示す）で表される構造単位を有するオルガノシロキサン（I）（以下「（I）成分」ということがある）90～100重量%と、グラフト交叉剤（II）（以下「（II）成分」ということがある）0～10重量%〔ただし、（I）+（II）=100重量%〕とを総合させて得られる（変性）ポリオルガノシロキサン（III）（以下「（II）成分」ということがある）の存在下に、少なくとも1種のビニルモノマー（IV）（以下「（V）成分」ということがある）をグラフト重合させて得られるポリオルガノシロキサン系熱可塑性樹脂である。

【0004】本発明に使用されるオルガノシロキサン（I）は、前記一般式で表される構造単位を有するものであり、直鎖状、分岐状または環状構造を有するが、好ましくは環状構造を有するオルガノシロキサンである。このオルガノシロキサン（I）の有する置換または非置

換の1価の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ビニル基、フェニル基、およびそれらをハロゲン原子またはシアノ基で置換した置換炭化水素基などを挙げることができる。また、前記平均組成式中、nの値は0～3の整数である。オルガノシロキサン（I）の具体例としては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサンなどの環状化合物のほかに、直鎖状あるいは分岐状のオルガノシロキサンを挙げができる。なお、このオルガノシロキサン（I）は、あらかじめ縮合された、例えばポリスチレン換算の重量平均分子が500～10,000程度のポリオルガノシロキサンであってもよい。また、オルガノシロキサン（I）が、ポリオルガノシロキサンである場合、その分子鎖末端は、例えば水酸基、アルコキシ基、トリメチルシリル基、ジメチルビニルシリル基、メチルフェニルビニルシリル基、メチルジフェニルシリル基などで封鎖されていてもよい。次に、本発明で使用されるグラフト交叉剤（II）としては、例えばp-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、1-(m-ビニルフェニル)メチルジメチルイソプロポキシシラン、2-(p-ビニルフェニル)エチレンメチルジメトキシシラン、3-(p-ビニルフェノキシ)プロピルメチルジエトキシシラン、3-(p-ビニルベンゾイロキシ)プロピルメチルジエトキシシラン、1-(o-ビニルフェニル)-1,1,2-トリメチル-2,2-ジメトキシシラン、1-(p-ビニルフェニル)-1,1-ジフェニル-3-エチル-3,3-ジエトキシジシロキサン、m-ビニルフェニル-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]ジフェニルシラン、[3-(p-イソプロペニルベンゾイルアミノ)プロピル]フェニルジプロポキシシランなどのほか、これらの混合物を挙げができる。グラフト交叉剤（II）としては、好ましくはp-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、2-(p-ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、3-(p-ビニルベンゾイロキシ)プロピルメチルジメトキシシランであり、さらに好ましくはp-ビニルフェニルメチルジメトキシシランである。このグラフト交叉剤の使用割合は、（I）成分と（II）成分の合計量中、0～10重量%、好ましくは0.5～5重量%である。グラフト交叉剤（II）の割合が10重量%を超えると、グラフト率は増大するが、グラフトされたビニルポリマーの重合がグラフト交叉剤（II）の増加とともに低下し、このビニルポリマーが低分子量となり、その結果、十分な衝撃強度が得られない。（変性）ポリオルガノシロキサン（III）は、前記オルガノシロキサン（I）またはオルガノシロキサン（I）とグラフト交叉剤（II）とを、例えばアルキルベンゼンスルホン酸などの乳化剤の存在下にホモミキサ

一などを用いて剪断混合し、縮合させることによって製造することができる。この乳化剤は、オルガノシロキサン（I）の乳化剤として作用するほか縮合開始剤となる。この乳化剤の使用量は、（I）成分および（II）成分の合計量に対して、通常、0.1～5重量%、好ましくは0.3～3重量%程度である。なお、この際の水の使用量は、（I）成分および（II）成分100重量部に対して、通常、100～500重量部、好ましくは200～400重量部である。また、縮合温度は、通常、5～100°Cである。なお、（変性）ポリオルガノシロキサンの（III）の製造に際し、得られる樹脂の耐衝撃性を改良するために、第3成分として架橋剤を添加することもできる。この架橋剤としては、例えばメチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシランなどの3官能性架橋剤、テトラエトキシシランなどの4官能性架橋剤を挙げることができる。この架橋剤の添加量は、オルガノシロキサン（I）およびグラフト交叉剤（II）の合計量に対して、通常、10重量%以下、好ましくは5重量%以下程度である。なお、このようにして得られる（変性）ポリオルガノシロキサン（III）のポリスチレン換算重量平均分子量は、通常、30,000～1,000,000、好ましくは50,000～300,000程度である。

【0005】次に、このようにして得られる（変性）ポリオルガノシロキサン（III）に、ビニルモノマー（IV）をグラフト重合することにより、発明のポリオルガノシロキサン系熱可塑性樹脂が得られる。本発明に使用されるビニルモノマー（IV）としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、スチレンスルホン酸、ナトリウムなどの芳香族アルケニル化合物；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ブチルメタクリレート、アリルメタクリレートなどのメタクリル酸エステル；メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレートなどのアクリル酸エステル；アクリロニトリル、メタクリルニトリルなどのシアノ化ビニル化合物；エチレン、プロピレンなどのオレフィン；ブタジエン、イソブレン、クロロブレンなどの共役ジオレフィン；および酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、トリアリルイソシアヌレート、アクリル酸、メタクリル酸、N-フィニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、無水マレイ酸などが挙げられ、これらは単独であるいは混合して使用される。これらの中では芳香族アルケニル化合物、（メタ）アクリル酸エステル、シアノ化ビニル化合物、アクリル酸が好ましく、中でもスチレン、 α -メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリル酸エステルから選ばれたものが好ましく、これらの2種以上を組み合わせて用いるのが好ましい。これらのビ

ニルモノマー（IV）のうち、本発明のポリオルガノシロキサン系熱可塑性樹脂の耐衝撃性をより向上させる目的としては、6.5～7.5重量%のスチレンおよび3.5～2.5重量%のアクリロニトリルを含むものが好ましい。なお、（変性）ポリオルガノシロキサン（III）にビニルモノマー（IV）をグラフト重合する際の仕込み組成は、好ましくは（III）成分5～8.0重量%、さらに好ましくは10～6.0重量%、好ましくは（IV）成分9.5～2.0重量%、さらに好ましくは9.0～4.0重量%〔ただし、（III）+（IV）=100重量%であり、（III）成分が5重量%未満では十分な衝撃強度が得られない傾向を示すので好ましくない。一方8.0重量%を超えるとグラフト結合するビニルポリマーの割合が減少し、その結果、（変性）ポリオルガノシロキサン（III）とビニルポリマーとの間に十分な界面接着力が得られず、得られる熱可塑性樹脂の外観不良や衝撃強度の低下する傾向を示すので好ましくない。このようにして得られたポリオルガノシロキサン系熱可塑性樹脂は、通常（変性）ポリオルガノシロキサン（III）に、ビニルモノマーがグラフト共重合したグラフト共重合体と、グラフト共重合しないで重合したビニルポリマーから構成されている。グラフト共重合体のグラフト率は、通常、好ましくは2.0重量%以上、さらに好ましくは5.0～2.00重量%、特に好ましくは8.0～1.50重量%である。このように、グラフト共重合体のグラフト率が高いと、グラフト共重合体と直接グラフトしなかったビニルポリマーとの間に（変性）ポリオルガノシロキサン（III）が均一に分散し、良好な外観と優れた衝撃強度を有する熱可塑性樹脂が得られる。ポリオルガノシロキサン系熱可塑性樹脂中のグラフト共重合体の含有量は、好ましくは5重量%以上、さらに好ましくは10重量%以上である。ポリオルガノシロキサン系熱可塑性樹脂の製造方法を以下に示す。ここで、ラジカル重合開始剤の種類によっては、前述のようにアルキルベンゼンスルホン酸により酸性となっている（変性）ポリオルガノシロキサン（III）のラテックスを、アルカリで中和する必要がある。このアルカリとしては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、トリエタノールアミン、トリエチルアミンなどが用いられる。

【0006】また、ラジカル重合開始剤としては、例えばクメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、パラメンタンハイドロパーオキサイドなどの有機ハイドロパーオキサイド類からなる酸化剤と、含糖ピロリン酸鉄処方、スルホキシレート処方、含糖ピロリン酸鉄処方／スルホキシレート処方の混合処方などの還元剤との組み合わせによるレッドックス系の開始剤；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩；アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、2-カルバモイ

ルアザイソブチロニトリルなどのアゾ化合物；ベンゾイ
ルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイドなどの有
機過酸化物などを挙げることができ、好ましくは前記レ
ドックス系の開始剤である。これらのラジカル重合開始
剤の使用量は、使用されるビニルモノマー（IV）10
0重量部に対し、通常0.05～5重量部、好ましくは
0.1～3重量部程度である。この際のラジカル重合法
としては、乳化重合あるいは溶液重合によって実施する
ことが好ましい。乳化重合に際しては、公知の乳化剤、
前記ラジカル開始剤、連鎖移動剤などが使用される。こ
こで、乳化剤としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナ
トリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ジフェニルエーテ
ルジスルホン酸ナトリウム、コハク酸ジアルカリエステ
ルスルホン酸ナトリウムなどのアニオン系乳化剤、ある
いはポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシ
エチレンアルキルアリルエーテルなどのノニオン系乳化
剤の1種または2種以上を挙げることができる。乳化剤
の使用量は、ビニルモノマー（IV）に対して、通常
0.5～5重量%程度である。連鎖移動剤としては、t
-ドデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、n-
テトラデシルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタン
などのメルカプタン類；四塩化炭素、臭化エチレンなど
のハロゲン化合物が、ビニルモノマー（IV）に対して、
通常0.02～1重量%使用される。乳化重合に際
しては、ラジカル重合開始剤、乳化剤、連鎖移動剤など
のほかに、必要に応じて各種電解質、pH調整剤などを併用して、ビニルモノマー（IV）100重量部に対し
て、通常水を100～500重量部と、前記ラジカル重
合開始剤、乳化剤、連鎖移動剤などを前記範囲内の量
を使用し、重合温度5～100°C、好ましくは50～90
°C、重合時間0.1～10時間の条件で乳化重合され
る。なお、乳化重合の場合は、（変性）オルガノポリシ
ロキサン（III）を含有するラテックスに、ビニルモノ
マー（IV）およびラジカル開始剤を加えることによ
って実施することもできる。一方、溶液重合の場合は、
（変性）ポリオルガノシロキサン（III）およびビニ
ルモノマー（IV）を、有機溶媒に溶解し、これにラジ
カル開始剤、必要に応じて連鎖移動剤、各種添加剤を加
えてラジカル重合させる。この溶液重合で使用される有
機溶媒としては、トルエン、n-ヘキサン、シクロヘキ
サン、クロロホルム、テトラヒドロフランなどが挙げら
れる。溶液重合に際しては、ラジカル重合開始剤、必要
に応じて連鎖移動剤などを併用して、ビニルモノマー
（IV）100重量部に対して、通常、有機溶媒を80
～500重量部と、前記ラジカルと重合開始剤、連鎖移
動剤などを前記範囲内の量を使用し、重合温度5～15
0°C、好ましくは50～130°C、重合時間1～10時
間の条件で溶液重合される。この溶液重合の場合は、乳
化重合の場合よりも不純物を著しく減少することができ
る。

10

20

30

40

50

【0007】本発明のポリオルガノシロキサン系熱可塑
性樹脂は、乳化重合により製造した場合、通常の塩凝固
法により凝固させ、得られた粉末を水洗したのち、乾燥
することによって精製される。また、溶液重合の場合、
水蒸気蒸留によって未反応の单量体と溶媒を留去したの
ち、得られる樹脂の塊を細かく碎いて乾燥することによ
って精製される。（B）成分の使用量は、（A）～
(B)成分中に1～30重量部、好ましくは2～20重
量部、さらに好ましくは2～10重量部であり、1重量
部未満では塗装一耐候後衝撃強度やメッキ密着強度に劣
り、一方、30重量部を超えると耐衝撃性が劣る。な
お、本発明の組成物には、各種の配合剤を添加するこ
とができる。これらの配合剤としては、例えば2,6-ジ
-t-ブチル-4-メチルフェノール、2-(1-メチ
ルシクロヘキシル)-4,6-ジメチルフェノール、
2,2-メチレンビス-(4-エチル-6-t-ブチ
ルフェノール)、4,4'-チオビス-(6-t-ブチ
ル-3-メチルフェノール)、ラジウリルチオジプロピ
オネート、トリス(ジ-ノ-ニルフェニル)ホスファイ
ト、ワックスなどの酸化防止剤；p-t-ブチルフェニ
ルサリシレート、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキ
シベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-4'-n
-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾールなどの紫外
線吸収剤；パラフィンワックス、ステアリン酸、硬化
油、ステアロアミド、メチレンビスステアロアミド、n
-ブチルステアレート、ケトンワックス、オクチルアル
コール、ラウリルアルコール、ヒドロキシステアリン酸
トリグリセリドなどの滑剤；ステアロアミドプロピルジ
メチル-β-ヒドロキシエチルアンモニウムニトレート
などの帶電防止剤；顔料、着色剤などを挙げることで
きる。その他充填剤、安定剤、難燃剤、可塑剤、他の合
成樹脂などを適宜添加することができる。本発明の組成
物は、前記(A)、(B)成分を通常の混合方法を用い
て混合することにより得られる。例えば、ミキサーで各
成分を混合したのち、押し出し機で150°C～260°C
で溶融混練りして造粒する。さらに簡単には各成分を直
接、成形機内で溶融混練りして成形することができる。
本発明において二次加工性とは、成形品などのメッキ、
塗装、印刷、ラミネート、接着、溶着などであり、特に
成形品へのメッキ、塗装などが効果的にできる。本発明
の二次加工用熱可塑性樹脂組成物は、塗装される成形
品、メッキされる成形品、塗装とメッキの両方が行なわ
れる成形品などの成形材料として極めて優れた本発明
の目的とする性能を有する。

【0008】

【実施例】以下、実施例を挙げ本発明をさらに具体的に
説明する。なお、実施例中、部および%は特に断らない
限り重量基準である。また、物性の評価は以下のとおり
である。

アイソット衝撃強度

ASTM D256 (1/4", 23°C, ノッチ付き)

塗装-耐候後衝撃強度

試験片: 厚さ1/8", 12.5 mm × 64 mm, ノッチなし

使用塗料: レタンPG60 (改) [関西ペイント(株)製] 膜厚25 μm

塗面を照射側にし、サンシャインウェザオメーター(ブラックパネル温度63°C、雨有り)にて100時間促進耐候(光)後、-30°Cにてアイゾット衝撃試験機にて衝撃強度を測定した。

メッキ密着強度

試験片: 150 × 90 × 3 mm

メッキ被膜を一定の幅(10 mm)に切削した後、試験片から90°の角度で剥離する時の強度を測定した。なお、下記の条件でメッキした。

(1) エッティング

(硫酸(98%) / 無水クロム酸 = 20 v/o 1% / リットル / 400 g / リットル) の混合液を68°Cとし、試験片を10~20分間浸した後、純水にて洗浄し次の工程処理を行なった。

(2) 酸処理

10% 塩酸水溶液を23°Cとし、1分間浸漬した後、純水にて洗浄し次の工程処理を行なった。

(3) キャタリスト

塩化パラジウム、塩化第一スズおよび塩酸からなる水溶液を20°Cとし、2分間浸透した後、純水にて洗浄し次の工程処理を行なった。

(4) アクセレーター

硫酸(10%)水溶液を40°Cとし、3分間浸漬した後、純水にて洗浄し次の工程処理を行なった。

(5) 化学ニッケルメッキ

硫酸ニッケル、クエン酸ナトリウム、次亜磷酸ナトリウム、塩化アンモニウムおよびアンモニア水からなる水溶液を40°Cとし、8分間浸漬した後、純水にて洗浄し次の工程処理を行なった。

(6) 電気銅メッキ

硫酸銅、硫酸および光沢剤からなる水溶液を20°Cとし、電流密度4 A/dm²にて60分間浸漬した後、純水にて洗浄し、80°Cにて2時間乾燥した後、十分冷却した。メッキ被膜の厚みは約40 μmであった。

【0009】実施例1、2、比較例1~4

(A) 成分の調製

(A) 成分として下記のものを用いた。

ゴム変性スチレン系樹脂(a-1); 還流冷却器、温度計および攪拌器を備えた反応器に、ポリブタジエンゴムラテックスを固形分換算で40部、イオン交換水65部、ロジン酸セッケン0.35部、スチレン15部およびアクリロニトリル5部を加え、次にピロリン酸ナトリウム0.2部、硫酸第1鉄7水和物0.01部およびブドウ糖0.4部をイオン交換水20部に溶解した溶液に

加えた。次いで、キュメンハイドロパーーオキサイド0.07部を加えて重合を開始し、1時間重合させたのち、イオン交換水45部、ロジン酸セッケン0.7部、スチレン30部、アクリロニトリル10部およびキュメンハイドロパーーオキサイド0.01部を2時間かけて連続的に添加し、さらに1時間かけて重合させて反応を完結させた。得られた共重合体ラテックスに硫酸を加え凝固し、残存有機酸および/または金属塩の含有量が0.5%以下になるまで水洗、乾燥して、ゴム変性スチレン系樹脂(a-1)を得た。

スチレン系樹脂(a-2); 還流冷却器、温度計および攪拌器を備えた反応器に、イオン交換水250部、ロジン酸カリウム3.0部、スチレン70部、アクリロニトリル30部およびモードデシルメルカプタン0.1部を加え、次にエチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.05部、硫酸第1鉄7水和物0.002部およびナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.1部をイオン交換水8部に溶解した溶液に加えた。次いで、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーーオキサイド0.1部を加え重合を開始し、約1時間重合させて反応を完結させた。得られた共重合体ラテックスに硫酸を加え凝固し、残存有機酸および/または金属塩の含有量が0.5%以下になるまで水洗し、乾燥してスチレン系樹脂(a-2)を得た。

(B) 成分の調整

(B) 成分として下記のものを用いた。

ポリオルガノシロキサン系熱可塑性樹脂(b-1); p-ビニルフェニルメチルジメトキシジラン1.5部およびオクタメチルシクロテトラシロキサン98.5部を混合し、これをドデシルベンゼンスルホン酸2.0部を溶解した蒸溜水300部中に入れ、ホモミキサーにより3分間攪拌して乳化分散させた。この混合液を、コンデンサー、チップ素導入口および攪拌機を備えたセパラブルフラスコに移し、攪拌混合しながら90°Cで6時間加熱し、5°Cで24時間冷却することによって縮合を完結させた。得られた(変性)ポリオルガノシロキサン(III)中のオクタメチルシクロテトラシロキサンの縮合率は92.8%であった。このポリオルガノシロキサンラテックスを炭酸ナトリウム水溶液でpH7に中和した。

40 このポリオルガノシロキサンラテックスを固形分換算で35部と、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部および蒸溜水140部を混合し、滴下ビン、コンデンサー、チップ素導入口および攪拌機を備えたセパラブルフラスコに移し、さらに全スチレン量の34%に相当するスチレン15.81部、全アクリロニトリル量の34%に相当するアクリロニトリル6.29部、ピロリン酸ソーダ0.2部、ブドウ糖0.25部、硫酸第一鉄0.004部およびキュメンハイドロパーーオキサイド0.074部を加え、チップ素を流しながら70°Cまで昇温した。

50 1時間重合後、残りのスチレン30.69部、残りのア

11

クリロニトリル12.21部、ドデシルベンゼンスルホンナトリウム1.084部、蒸溜水42部、クメンハイドロパーオキサイド0.12部およびヒードデシルメルカプタン0.06部の混合液を滴下ビンを使用して3時間にわたって添加した。滴下終了後、1時間共重合反応させ、重合が終了したのち冷却した。このようにグラフト共重合して得られたラテックスを、2部の塩化カルシウム二水和物を溶解した温水中に投入し、塩析凝固を行なってグラフト共重合体を含む熱可塑性樹脂を分離した。この熱可塑性樹脂をよく水洗したのち、80°Cで16時間乾燥してポリオルガノシロキサン系熱可塑性樹脂(b-1)を得た。グラフト率は101%であった。

ポリオルガノシロキサン系熱可塑性樹脂(b-2)；オクタメチルシクロテトラシロキサン100部をドデシルベンゼンスルホン酸2.0部を溶解した蒸溜水300部中に入れ、ホモミキサーにより3分間攪拌して乳化分散させた。この混合液を、コンデンサー、チッ素導入口および攪拌機を備えたセパラブルフラスコに移し、攪拌混合しながら90°Cで6時間加熱し、5°Cで24時間冷却することによって縮合を完結させた。得られた(変性)ポリオルガノシロキサン(III)中のオクタメチルシクロテトラシロキサンの縮合率は97.3%であった。このポリオルガノシロキサンラテックスを炭酸ナトリウム水溶液でpH7に中和した。このポリオルガノシロキサンラテックスを固体分換算で35部と、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部および蒸溜水140部を混合し、滴下ビン、コンデンサー、チッ素導入口および攪拌機を備えたセパラブルフラスコに移し、さらに全スチレン量の34%に相当するスチレン15.81部、全アクリルニトリル量の34%に相当するアクリロニトリル6.29部、ピロリン酸ソーダ0.2部、ブドウ糖0.25部、硫酸第一鉄0.004部およびクメンハイドロパーオキサイド0.074部を加え、チッ素を流しながら70°Cまで昇温した。

1時間重合後、残りのスチレン30.69部、残りのアクリロニトリル12.21部、ドデシルベンゼンスルホンナトリウム1.084部、蒸溜水42部、クメンハイドロパーオキサイド0.12部およびヒードデシルメルカプタン0.06部の混合液を滴下ビンを使用して3時間にわたって添加した。滴下終了後、1時間共重合反応させ、重合が終了したのち冷却した。このようにグラフト共重合して得られたラテックスを、2部の塩化カルシウム二水和物を溶解した温水中に投入し、塩析凝固を行なってグラフト共重合体を含む熱可塑性樹脂を分離した。この熱可塑性樹脂をよく水洗したのち、80°Cで16時間乾燥してポリオルガノシロキサン系熱可塑性樹脂(b-2)を得た。

10

ポリオルガノシロキサン系熱可塑性樹脂(b-3)；ピニルフェニルメチルジメトキシラン10.5部およびオクタメチルシクロテトラシロキサン89.5部を混合し、これをドデシルベンゼンスルホン酸2.0部を溶解した蒸溜水300部中に入れ、ホモミキサーにより3分間攪拌して乳化分散させた。この混合液を、コンデンサー、チッ素導入口および攪拌機を備えたセパラブルフラスコに移し、攪拌混合しながら90°Cで6時間加熱し、5°Cで24時間冷却することによって縮合を完結させた。得られた(変性)ポリオルガノシロキサン(II)中のオクタメチルシクロテトラシロキサンの縮合率は97.3%であった。このポリオルガノシロキサンラテックスを炭酸ナトリウム水溶液でpH7に中和した。このポリオルガノシロキサンラテックスを固体分換算で35部と、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部および蒸溜水140部を混合し、滴下ビン、コンデンサー、チッ素導入口および攪拌機を備えたセパラブルフラスコに移し、さらに全スチレン量の34%に相当するスチレン15.81部、全アクリルニトリル量の34%に相当するアクリロニトリル6.29部、ピロリン酸ソーダ0.2部、ブドウ糖0.25部、硫酸第一鉄0.004部およびクメンハイドロパーオキサイド0.074部を加え、チッ素を流しながら70°Cまで昇温した。

20

1時間重合後、残りのスチレン30.69部、残りのアクリロニトリル12.21部、ドデシルベンゼンスルホンナトリウム1.084部、蒸溜水42部、クメンハイドロパーオキサイド0.12部およびヒードデシルメルカプタン0.06部の混合液を滴下ビンを使用して3時間にわたって添加した。滴下終了後、1時間共重合反応させ、重合が終了したのち冷却した。このようにグラフト共重合して得られたラテックスを、2部の塩化カルシウム二水和物を溶解した温水中に投入し、塩析凝固を行なってグラフト共重合体を含む熱可塑性樹脂を分離した。この熱可塑性樹脂をよく水洗したのち、80°Cで16時間乾燥してポリオルガノシロキサン系熱可塑性樹脂(b-3)を得た。

30

【0010】実施例1～2、比較例1～4
二次加工用熱可塑性樹脂組成物の製造
表1に示す成分を内径50mmの押し出し機を用い、温度190～240°Cの範囲で溶融混練りしペレットを作製した。得られたペレットを500Zの射出成形機を用いて成形温度200～240°Cの範囲で成形し試験片を作製し、その物性を評価した。結果を表1に示す。

40

【0011】
【表1】

	実施例		比較例			
	1	2	1	2	3	4
(A) 成分 (kg) (a-1)	40	40	40	40	40	40
(a-2)	57	57	60	29	59.5	57
(B) 成分 (kg) (b-1)	3			31	0.5	
(b-2)		3				
(b-3)						3
アイソット衝撃強度 (kg·f·cm/cm)	40	40	41	20	41	28
塗装 - 脱着 (光) 塗着率強度 (kg·f·cm/cm)	32	36	12	36	18	30
メッキ密着強度 (kg·f/cm ²)	2.6	2.3	0.9	2.0	0.9	2.1

【0012】表1から明らかなように、実施例1、2の本発明の組成物は、本発明の目的とするものが得られている。これに対し、比較例1の組成物は、本発明の必須成分を欠いた組成であり、塗装耐候後衝撃強度、メッキ強度が劣る。また、比較例2～3の組成物は、本発明の必須成分である(A)、(B)成分のいずれかの使用量が本発明の範囲を超えた例であり、耐衝撃性あるいは塗装耐候後衝撃強度、メッキ性が劣る。また、比較例4の組成物は、本発明の必須成分である(B)成分を製造する際、グラフト交叉剤の使用量が本発明の範囲を超えた例*

*であり、耐衝撃性が劣る。

【0013】

【発明の効果】本発明の二次加工用熱可塑性樹脂組成物は、優れた二次加工性を有し、しかも実用レベルの高度な耐衝撃性、耐熱性を有している。従って、本発明の二次加工用熱可塑性樹脂組成物は、自動車内外装品、家庭用電化製品のハウジング材、構造材などに利用することが可能で、実用上、優れた材料であり、工業的意義は極めて大きい。

フロントページの続き

(72)発明者 大村 勝郎
東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)発明者 古山 建樹
東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内